

ジルコン、ジルコニアとシリカ添加窒化けい素の  
熱間等方圧加圧成形

宗宮重行\* 吉村昌弘\* 鈴木友信\* 西村 洋\*

Hot Isostatic Pressing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  added  $\text{ZrSiO}_4$  or  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ Shigeuki Somiya, Masahiro Yoshimura,  
Tomonobu Suzuki, Hiroshi Nishimura

## Abstract

Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was studied by hot-isostatic pressing at  $1400^\circ\text{C}$  under pressure of  $5000\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $490\text{MPa}$ ) with the additives of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), or zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ ). In the case of the zircon additives, the bulk density of the sintered body increased with the increase in the zircon contents, but no significant reaction could be observed between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{ZrSiO}_4$ . The addition of  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  instead of  $\text{ZrSiO}_4$  promoted the sintering and resulted in the denser body. A sintered body with the density of  $2.76\text{g}/\text{cm}^3$ , which is about 83% relative density, could be obtained by the additives of 13.44 wt%  $\text{ZrO}_2$  and 6.56 wt%  $\text{SiO}_2$ . A part of  $\text{ZrO}_2$  appears to be dissolved in amorphous silica phase.

## 1. 緒 言

窒化けい素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) は熱膨張係数が小さく高温強度が大きいので高温材料への応用が注目されている。窒化けい素の高密度な焼結体を得るには  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等の焼結助剤を用い熱間成形 (ホットプレス) する方法が一般的であり、理論密度に近い焼結体が得られている<sup>1)</sup>。

しかし熱間成形では簡単な形状のものしか作れず、また一軸性の応力を加えるため試料の強度に方向性があらわれる場合があるなどの問題点がある。これに対し熱間等方圧加圧成形法 (ホット・アイソスタティック・プレス) では熱間成形法におけるこれらの問題点が解決される可能性がある。

本研究では10K B ボンベ利用水熱合成装置を用い、アルゴンガスによる等方圧を窒化けい素の成形体に加え焼結体を得る実験を行なった。焼結助剤としてはジルコン ( $\text{ZrSiO}_4$ )、およびジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) とシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の混合物を用いた。焼結助剤として  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  を用いた研究は既に Rice and McDonough<sup>2)</sup> および Inomata, Hasegawa, Matsuyama and Yajima<sup>3)</sup> により熱間成形法で行なわれており、Inomata 等は  $\text{ZrSiO}_4$  または

$\text{ZrO}_2$  単味の添加は焼結に効果がないと報告している。本報告では  $\text{ZrSiO}_4$  および  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の添加量の広い範囲にわたって実験を行ない、熱間等方圧加圧成形法における窒化けい素の焼結に及ぼす添加量の効果を調べたので発表する。

## 2. 実験方法

使用した原料粉末のうち  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は AME 製 97.5% である。この原料は理学電機 (株) ロータフレックス RU 200 ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni フィルタ) を使用した粉末 X 線回折結果の  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  の (210) 回折線と  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の (210) 回折線の強度を比較することにより  $\alpha$ -,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の含有比を見積ると約 8 対 2 であった。また日本電子 (株) JSM-T20 型走査電子顕微鏡による観察によれば Fig. 1 のように平均粒径は約  $1\text{ }\mu\text{m}$  であり  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の棒状結晶を含んでいた。

$\text{ZrSiO}_4$  はオーストラリア、ノーキン産天然ジルコン砂をベークライトの型で成形し、アルミナ製坩堝に共素地を敷いた上に並べ、 $800^\circ\text{C}$  で約 15 時間仮焼したのち瑪瑙乳鉢で粉碎して用いた。 $\text{ZrO}_2$  は添川理化学 (株) 製 99.9% であり平均粒径は約  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  であった。また  $\text{SiO}_2$  は日産化学 (株) 製コロイド状  $\text{SiO}_2$  (スノーテックス O) を用いた。

\* 東京工業大学工業材料研究所, 大学院総合理工学研究科材料科学専攻

\*\* ユニゾン株式会社

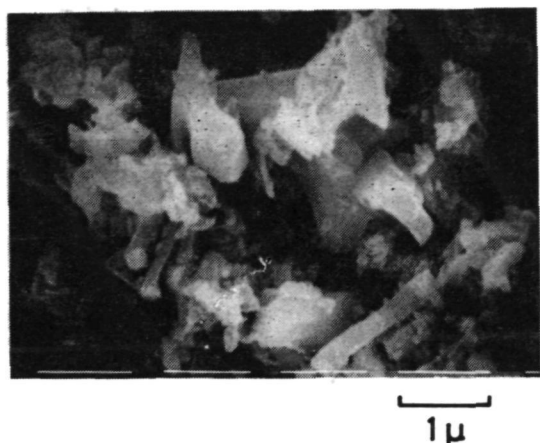


Fig. 1 Scanning electron micrograph of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  raw material.

これらの粉末またはコロイドは秤量後エチルアルコールを分散剤とし珪藻乳鉢中で湿式混合した。なお  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  はモル比が1対1になるように加えた。 $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  を加えた粉末はコロイドに含まれる水分を除くため  $\text{ZrSiO}_4$  の場合と同様にして  $400^\circ\text{C}$  で12時間仮焼した。試料の成形にはベークライトの型を用い約5 mm  $\phi$   $\times$  10 mm に成形した後  $2000\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $196\text{MPa}$ ) の圧力で冷間等方圧成形した。

本研究で使用した炉はアルゴンガスを圧力媒体とした加圧炉であり<sup>4)</sup>、ガスの圧力を試料に加えるには試料をカプセルに封入する必要がある\*\*。そのためのカプセル材としてステンレス、石英ガラス、バイコールガラスについて試験を行なった。その結果、ステンレスは $1400^\circ\text{C}$ まで加熱するとカプセルの表面が溶けピンホールのあく事が多く、耐熱性に欠けると判断した。また石英ガラスはカプセルの一部が結晶化して白濁するため、圧力をかけたときカプセルに亀裂が入ったり破壊したりしたため使用できなかった。バイコールガラスを用いた場合、Fig. 2 のように加圧・加熱処理を行ない、ガラスが軟化すると思われる  $1100\sim 1300^\circ\text{C}$  に予備加熱しておけば所定の圧力まで加圧したときカプセルは Fig. 3 (b) のように変形し試料に圧力を加えることができた。従ってその後の実験では試料はすべてバイコールガラス管（内径約

\*\* 成形体をカプセルに封入せずそのまま加圧・加熱した実験では  $7000\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力下でも加圧の効果は全く認められず、むしろかさ密度が低下する傾向が見られた。

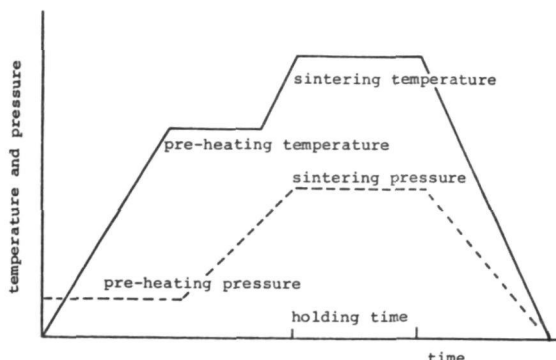


Fig. 2 The program of heat treatment.

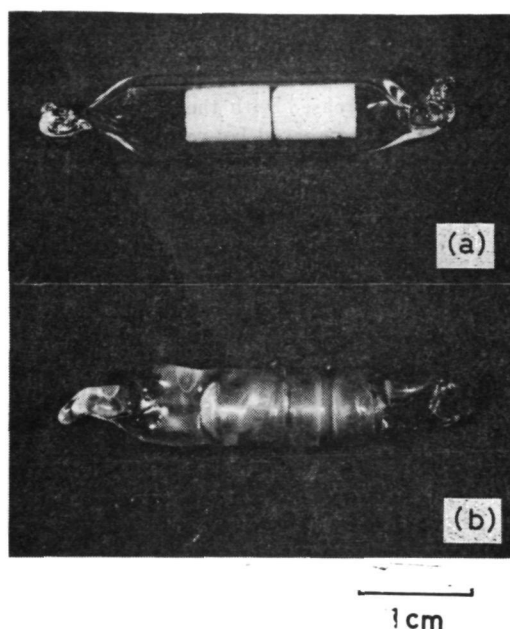


Fig. 3 The shape of capsule, (a); before heat treatment, (b); after heat treatment.

5 mm) に封入した。なおガラス管に試料を封入するときはガラス管内をアスピレータで脱気しながら充分加熱して試料に吸着している水分を取り除いた。また予備加熱によってカプセル内の圧力が増加しカプセルが破裂することのないように予備加熱のあいだ圧力は  $40\sim 80\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $4\sim 8\text{MPa}$ ) に保った。加熱速度は約  $40^\circ\text{C}/\text{h}$  であり焼成温度および保持時間はそれぞれ  $1400^\circ\text{C}$ 、1時間とした。圧力の焼結に及ぼす効果を調べるときはすべて  $5000\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $490\text{MPa}$ ) とした。冷却速度は約  $400^\circ\text{C}/\text{h}$  である。炉より取り出したカプセルのガラスは研削し除去した。

焼成した試料の相の同定、回折角の測定には理学電機

Table 1 Apparent and bulk density of sintered body.

Sample No.	Additives (wt%)	Sintering condition temp., pressure, time (°C) (kg/cm <sup>2</sup> ) (hour)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	$d_a/d_c$ (%)	$d_b/d_c$ (%)
1	ZrSiO <sub>4</sub> (1)	1400 5000 1	3.20	1.76	3.20	100	55
2	ZrSiO <sub>4</sub> (5)	1400 5000 1	2.90	2.09	3.24	90	65
3	ZrSiO <sub>4</sub> (20)	1400 1000 1	3.31	2.26	3.41	97	66
4	ZrSiO <sub>4</sub> (20)	1400 3000 1	3.17	2.44	3.41	93	72
5	ZrSiO <sub>4</sub> (20)	1400 5000 1	3.41	2.54	3.41	100	74
6	ZrSiO <sub>4</sub> (20)	1400 7500 1	3.32	2.70	3.41	97	79
7	ZrSiO <sub>4</sub> (50)	1400 3000 1	3.51	2.94	3.79	93	78
8	ZrSiO <sub>4</sub> (75)	1400 3000 1	4.02	3.60	4.18	96	86
9	ZrSiO <sub>4</sub> (100)	1400 3000 1	4.68	4.63	4.68	100	99
10	ZrO <sub>2</sub> (3.36) + SiO <sub>2</sub> (1.64)	1400 5000 1	3.23	2.35	3.22*	100	73
11	ZrO <sub>2</sub> (6.72) + SiO <sub>2</sub> (3.28)	1400 5000 1	3.18	2.43	3.26*	98	75
12	ZrO <sub>2</sub> (13.44) + SiO <sub>2</sub> (6.56)	1400 5000 1	3.31	2.76	3.34*	99	83

\* This value seems to be smaller than true density. See text.

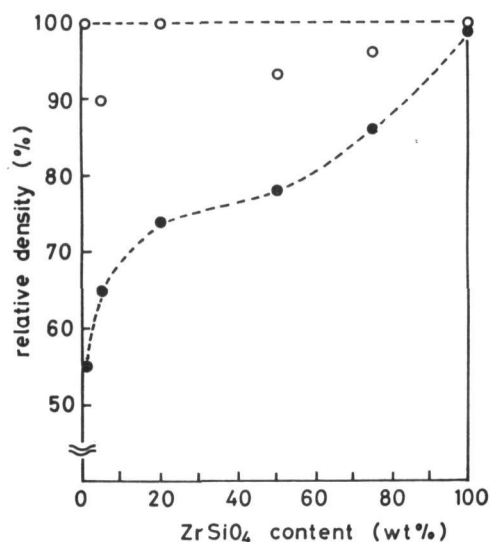


Fig. 4 The effect of ZrSiO<sub>4</sub> contents on the apparent (○) and bulk (●) density of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintered body.

The specimens were fired at 1400°C for 1 hour under the pressure of 5000kg/cm<sup>2</sup> (490 MPa).

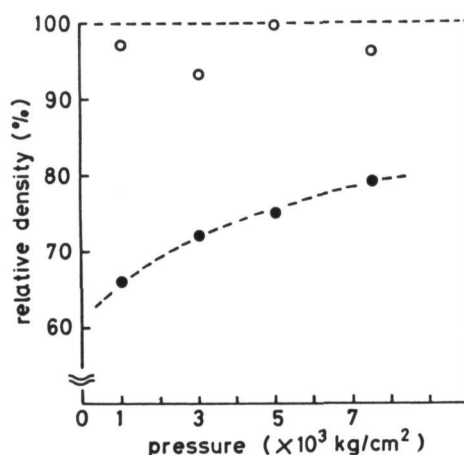


Fig. 5 The effect of sintering pressure on the apparent (○) and bulk (●) density of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintered body containing 20wt% ZrSiO<sub>4</sub>.

### 3. 実験結果および考察

各試料の焼成後のかさ密度と見掛け密度の測定結果を Table 1 および Fig. 4 に示す。ZrSiO<sub>4</sub> を添加した場合 Fig. 4 のように添加量が 20 wt% 以下の領域ではかさ密度が顕著に増加するので ZrSiO<sub>4</sub> の添加がかさ密度の増加に効果があると思われる。ZrSiO<sub>4</sub> が 20wt% 以上ではかさ密度は緩やかに増加した。これは後述するように ZrSiO<sub>4</sub> 粒同士の焼結によるものと思われ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒同士のあるいは Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と ZrSiO<sub>4</sub> 粒間の焼結は促進されていないものと思われる。

また ZrSiO<sub>4</sub> を 20wt% 添加した試料において圧力の効

（株）ロータフレックス RU200 (CuK $\alpha$ , Ni フィルタ) を用い粉末 X 線回折図形を測定した。試料の密度は純水を使って液中秤量法により測定した。また試料の表面は真鍮製ラップ盤またはナイロン布上でダイヤモンドペースト（ポリサイエンス社製, #7474, 1/2 $\mu$ m）を用いて研磨し顕鏡鏡で観察した。試料の破断面は日本電子（株）JSM-T20, JSM-T200 型走査電子顕鏡で観察した。

果を調べた(Fig.5)。その結果 $1000\text{kg/cm}^2$ (98MPa)では相対かさ密度が66%であったが $7500\text{kg/cm}^2$ (736MPa)

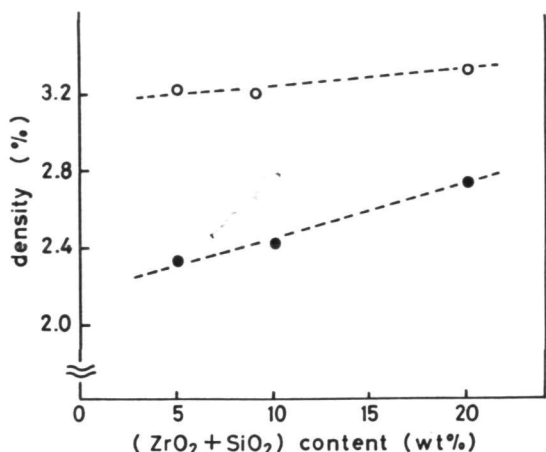


Fig. 6 The effect of zircon contents added as  $\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$  mixtures on the apparent (○) and bulk (●) density of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered body. The specimens were fired at  $1400^\circ\text{C}$  for 1 hour under the pressure of  $5000\text{kg/cm}^2$  ( $490\text{MPa}$ ).

では79%になり圧力が有効に作用している事が認められた。なお Table 1 における計算密度は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{ZrSiO}_4$  が反応や固容をしないと仮定して計算した値であり  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  の密度をそれぞれ  $3.18\text{g/cm}^3$ <sup>35)</sup>,  $4.668\text{g/cm}^3$ <sup>36)</sup> とした。

見掛密度はかさ密度に比べ非常に高く常に90%以上であり、時には計算密度と一致するものがあった。この結果から  $\text{ZrSiO}_4$  を添加した試料の気孔はほとんどが開気孔であり、閉気孔をつくるだけの物質移動は起っていないと思われる。

$\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$  を加えた試料でも添加量が増すに従いかさ密度は増加する (Fig.6)。この系の場合後述するように組成に変化が起きており計算密度は正確に求めることができないが、焼結体の組成が焼成前の組成から変化していないと仮定して計算した。このとき  $\text{SiO}_2$  については低温型石英の密度 $2.65\text{g/cm}^3$ を用いた。非晶質 $\text{SiO}_2$ の密度は低温型石英の密度に比べ小さいと思われるので、ここで計算した値は真の計算密度より大きくなっている

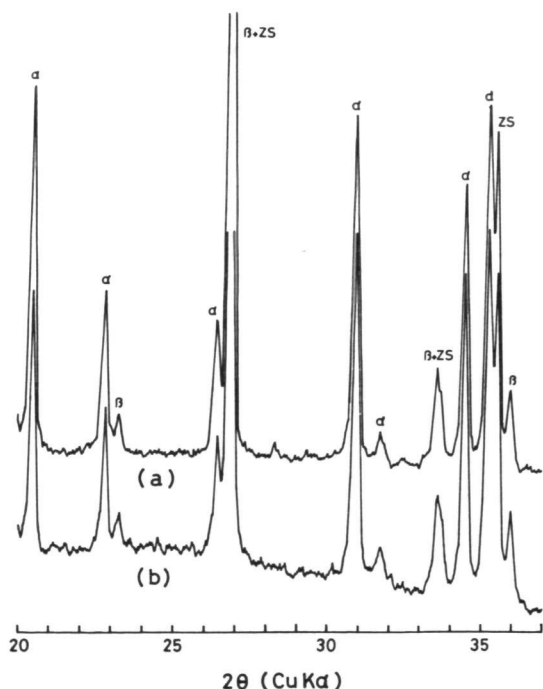


Fig. 7 X-ray powder diffraction pattern of sample No.5, where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $zs$  are  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{ZrSiO}_4$ , respectively.  
(a) ; before heat treatment  
(b) ; after heat treatment

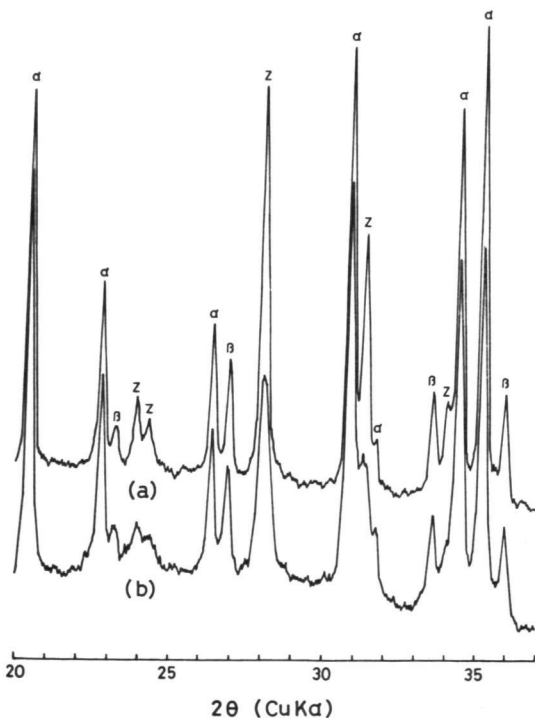


Fig. 8 X-ray powder diffraction pattern of sample No.12, where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $z$  are  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{ZrO}_2$ , respectively.  
(a) ; before heat treatment  
(b) ; after heat treatment

と思われる。この値を使って焼結体の相対密度を求めると Table 1 のように  $\text{ZrO}_2$  (13.44wt%) +  $\text{SiO}_2$  (6.56wt%) を加えた試料では83%になり、同一の化学組成である  $\text{ZrSiO}_4$  を20wt%添加した試料の74%に比べはるかに緻密化が進行していることが分った。

$\text{ZrSiO}_4$  を添加した系についての粉末X線回折図形を Fig. 7 に示す。この結果は Table 1 No. 5 の試料から得られた図形であるが他の組成の試料の回折図形も基本

的には同様であり、 $\text{ZrSiO}_4$  の添加量が増大するに従って  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の回折線の強度が相対的に低下するのみである。

Fig. 7 の一つの特徴は焼成の前後で回折図形に変化が認められない事である。すなわち  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の  $\alpha$  型から  $\beta$  型への変換や新しい生成物の存在は認められなかった。また Si (信越化学社製99.999%) の (220) 回折線 ( $2\theta \text{K}\alpha_1 = 47.30^\circ$ ) を内部標準とし、 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の (202) 回折線 ( $2\theta \text{K}\alpha = 41.86^\circ$ ) と  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の (210) 回折線 ( $2\theta \text{K}\alpha = 36.04^\circ$ )

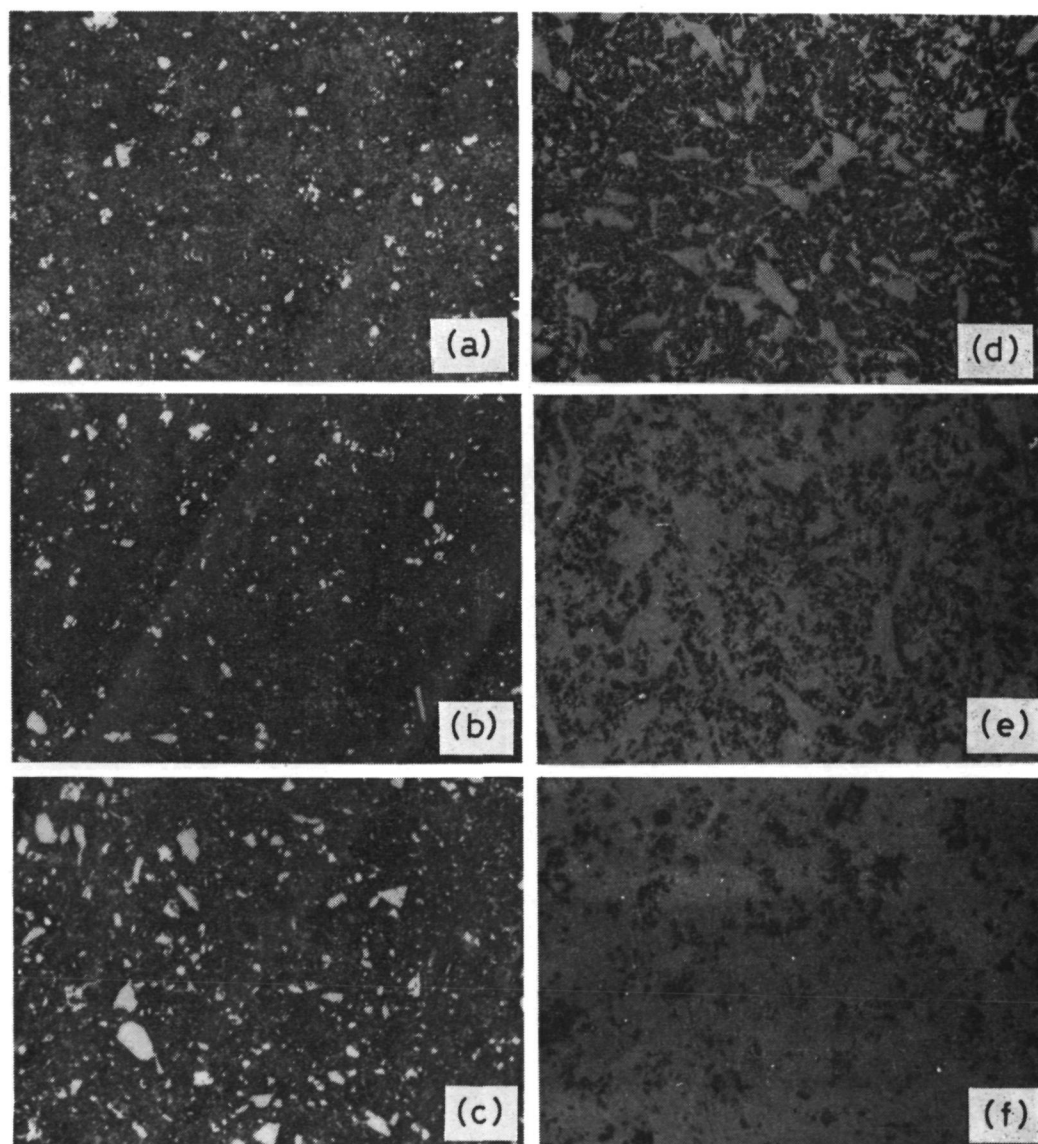


Fig. 9 Photomicrographs of polished surface. (a); sample No. 1, (b); sample No. 2, (c); sample No. 5, (d); sample No. 7, (e); sample No. 8, (f); sample No. 9.

100  $\mu$

の回折角を測定すると $\delta(2\theta) = \pm 0.01^\circ$ の誤差内で原料粉末の回折角と一致した。以上の結果から  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{ZrSiO}_4$  の反応は起らなかったと考えられる。

$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  を加えた系について Table 1 No.12 の試料を代表としてその粉末X線回折図形を Fig.8 に示す。この系においても  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の回折線の強度比には変化が認められず、また  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  または  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  の反応から期待される  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  の回折線は見出さ

れなかった。更に結晶性  $\text{SiO}_2$  の回折線も認められなかった。したがって  $\text{SiO}_2$  成分は非晶質のまま存在していると思われる。ただし  $\text{ZrO}_2$  の回折線の強度は焼成後減少しており  $\text{ZrO}_2$  は  $\text{SiO}_2$  に富む相に取り込まれたと考えられる。また  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (202),  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (210) の、の回折線の回折角は共に低角度側に移動する傾向が見られ、さらに回折線の幅が広がる傾向も認められた。しかしながらこの回折線の移動は測定誤差と同程度であり、また回

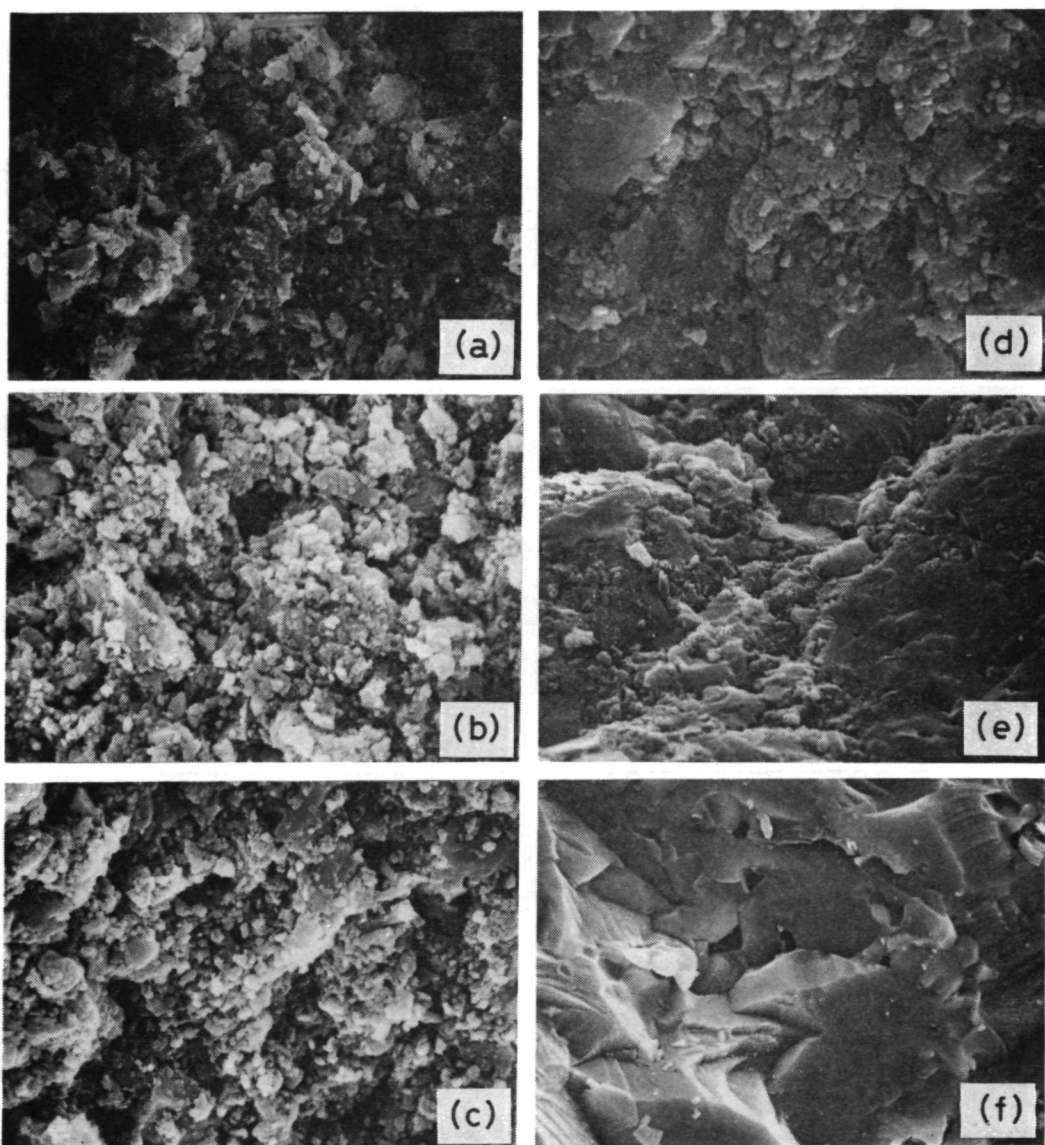


Fig.10 Scanning electron micrographs of fractured surface.  
(a); sample No. 1, (b); sample No. 2, (c); sample No. 5,  
(d); sample 7, (e); sample No. 8, (f); sample No. 9.



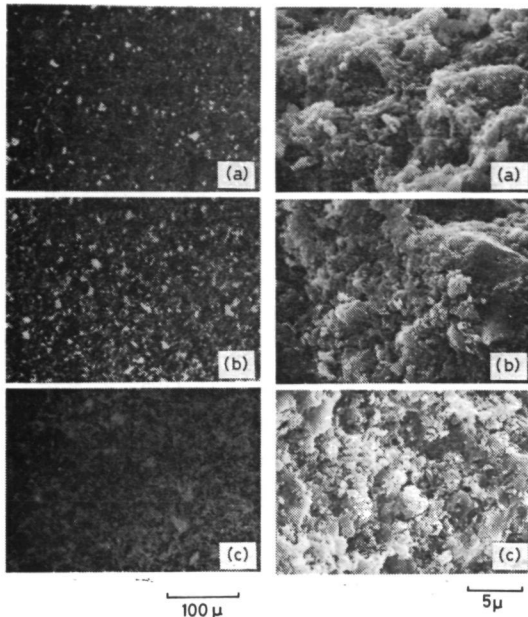


Fig. 11  
Photomicrographs of  
polished surface.  
(a); sample No. 10,  
(b); sample 11,  
(c); sample No. 12.

Fig. 12  
Scanning electron  
micrographs of  
fractured surface.  
(a); sample No. 10,  
(b); sample No. 11,  
(c); sample No. 12.

折線の幅の広がり方もわずかであって、現在のところ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に固溶などの反応が起ったと断定するに至っていない。

この系では  $\text{ZrO}_2$  は非晶質  $\text{SiO}_2$  に溶解したが、 $\text{ZrSiO}_4$  の回折線は見出されず、一方同一の化学組成になるように  $\text{ZrSiO}_4$  を加えた場合は  $\text{ZrSiO}_4$  がそのまま焼成試料中に残存していた。したがって本実験では  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  系の熱力学的平衡は達成されていないことが分る。

$\text{ZrSiO}_4$  を添加した試料の研磨した面の反射顕微鏡写真を Fig. 9 に示す。添加量が少ない場合 (Fig. 9, (a), (b), (c)) では写真で白く見える  $\text{ZrSiO}_4$  の粒は互いに離れており稜も鋭い。また  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粒子で占められる部分 (写真で暗く見える領域) は  $\text{ZrSiO}_4$  粒の研磨面より低く、研磨の過程で  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒が離脱していると考えられる。 $\text{ZrSiO}_4$  の添加量が多くなると (Fig. 9, (d), (e))  $\text{ZrSiO}_4$  粒の形状はそれ程変化しないが互いの接解部分が多くなりこの間にネックの成長した可能性がある。破断面の写真によっても  $\text{ZrSiO}_4$  が少ない試料 (Fig. 10, (a), (b), (c)) では  $\text{ZrSiO}_4$  粒内の破断は見られず  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒間で破断したもののと思われる。それに対し  $\text{ZrSiO}_4$  の添加量が多く

なるに従い  $\text{ZrSiO}_4$  粒は互いに焼結し (Fig. 10, (d), (e)), No. 9 の試料の場合は Fig. 10, (f) に示すように焼結が非常に進行している。以上の観察から Fig. 3 の  $\text{ZrSiO}_4$  が多い領域 (>20wt%) でかさ密度が増加するのは  $\text{ZrSiO}_4$  粒間の焼結によるものと考えられる。

$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  を添加した試料の走査電子顕微鏡写真 (Fig. 12) では添加量が少ないにもかかわらず一部に焼結している部分のある事が認められる。また研磨面を  $\text{ZrSiO}_4$  添加の場合と比べると例えば Fig. 9(c) と Fig. 11(c) のように  $\text{ZrSiO}_4$  系では  $\text{ZrSiO}_4$  粒が添加した時の形状を保っているが、 $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  系では網目状の構造が見られ、 $\text{SiO}_2$  が  $\text{ZrO}_2$  や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粒間に拡散しているように思われる。

このように  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  を加えた試料では焼結の助剤となったものは主に  $\text{SiO}_2$  成分であったと思われる。Inomata らは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に  $\text{SiO}_2$  を加えて  $1823^\circ\text{C}$ ,  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  の条件で熱間成形し、 $\text{SiO}_2$  を 20wt% 含む試料において密度  $2.24\text{g}/\text{cm}^3$  の焼結体を得ている<sup>8)</sup>。本研究では圧力は  $5000\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $490\text{MPa}$ ) であるが  $1400^\circ\text{C}$  の比較的低い温度で焼成し、 $\text{ZrO}_2$  (13.44wt%) +  $\text{SiO}_2$  (6.56wt%) を加えた試料では密度 2.76 (83% 以上) を得た。この場合  $\text{SiO}_2$  の量は Inomata らに比べ  $1/3$  程度である。本研究で得た結果は圧力の効果によるものとも考えられるが、X線回折の結果も考慮すると  $\text{ZrO}_2$  が大きな役割を果たしていると推測される。このことは Inomata<sup>3)</sup> らが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加量が少ない場合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単味の添加より  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  を添加した場合に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の焼結が進行する結果を得ているのと比べて興味深い。

本研究で得た試料には焼成温度が低いことや走査電子顕微鏡の観察からも液相のできた可能性は低い。HIP 法は熱間成形法に比べ 10 倍以上の圧力を加えることが可能であり、試料中に液相ができれば高密度の焼結体を得られるものと期待されるので、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の焼結には更に高い温度が望まれる。

#### 4. 総 括

- ①  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に  $\text{ZrSiO}_4$  を添加した場合、添加量が 20wt% 以下ではかさ密度の増加に効果があったが  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒同士または  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{ZrSiO}_4$  の粒間に焼結は認められない。
- ②  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{ZrSiO}_4$  の反応は認められない。
- ③  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  を添加した場合は  $\text{ZrSiO}_4$  として添加するより密度の増加に効果的であった。
- ④  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  を添加した場合  $\text{ZrO}_2$  は非晶質  $\text{SiO}_2$  に

溶解したと考えられる。ただし本研究では  $\text{ZrSiO}_4$  の生成は認められない。

### 5. 謝 辞

走査型電子顕微鏡の観察に御協力を戴いた日本電子株式会社へ深く感謝する。

本研究の一部は昭和53年度文部省試験研究費 No.385197によった。

### 6. 追記 I

本研究の内容は昭和54年5月窯業協会年会において発表した。

熱間等方圧が圧成形法による酸化物、非酸化物の焼結については島田昌彦、小川紀之、小泉光忠、粉体および粉末冶金 **25** [8] 275~276 (1978) 等の文献がある。

### References.

1) たとえば、橋本八郎、米屋勝利、セラミックデー

タブック '76, p.175 (1976)

2) R.W.Rice and W.J.McDonough, I.A. Ceram.Soc. **58** (5~6) p.268 (1975).

3) Y.Inomata, Y.Hasegawa, T.Matsuyama and Y.Yajima, Yogyo-Kyokai-Shi **84** (12) p.600 (1976).

4) 宗宮重行, 平野真一, 福田 保, 沢田昌久, 高压ガス **10** (6) p.368 (1973)

5) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第13号 p.81 (1977)

6) NBS circular 539, **4**, p.66 (1953).

7) NBS circular 539, **2**, p.6 (1953).

8) Y.Inomata, K.Yukino, T.Matsuyama and T.Wada, Yogyo-Kyokai-Shi **84** (11) p.534 (1976)